第５講　酸と塩基③（逆滴定・二段滴定）

3　中和滴定

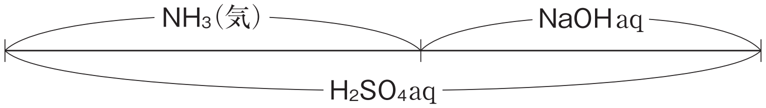
(5)　逆滴定

酸や塩基が気体の場合，通常の中和滴定の操作を行うことができない。そのときに行われるのが逆滴定である。

例：アンモニアNH_3の定量

NH_3を過剰の硫酸に通じて完全に吸収させた後，残った硫酸を水酸化ナトリウム水溶液で滴定する。

逆滴定を行っても，中和点では酸のH^+と塩基のOH^-が一致しているため，中和の公式をそのまま利用して計算するとよい。



（m.o指示薬）

（NH_3のmol）×（価数）＋（NaOHのmol）×（価数）

＝（H_2SO_4のmol）×（価数）

(6)　二段滴定

水酸化ナトリウムは空気中の二酸化炭素と中和反応を起こし，一部が炭酸ナトリウムに変化してしまう。この混合物中の水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムのそれぞれの量を求めるために利用されるのが二段滴定である。

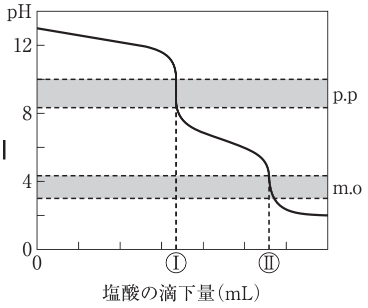
Ⅰ（p.pで検出）

$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$

$Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow NaHCO_3 + NaCl$

Ⅱ（m.oで検出）

$NaHCO_3 + HCl \longrightarrow H_2O + CO_2 + NaCl$



©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第５講　演習問題

1　化合物Ａは，RCH(NH$_2$)COOH（ただしＲはアルキル基）で表される。化合物Ａ46.8mgを完全に分解し，すべての窒素分をアンモニアに変化させ，生じたアンモニアを0.05mol/Lの硫酸30.0mLに吸収させた。この溶液を0.1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ，中和するのに26.0mLが必要であった。化合物Ａの分子量はどれか。

①　75　②　89　③　103　④　117　⑤　131
⑥　145　⑦　159　⑧　173　⑨　187　⑩　201

2　空気中に含まれる二酸化炭素の体積百分率を調べるため，実験１を行った。

実験１　ある空気を0℃，1.00×10^5Paで9.1L採取し，0.0100mol/Lの水酸化バリウム水溶液50.0mLにゆっくり通じたところ，空気中の二酸化炭素はすべて水酸化バリウムと反応し白色沈殿が生じた。(あ)この上澄み液を10.0mL採取し，0.0100mol/Lの希塩酸14.0mLを加えると溶液は中性となった。なお，反応に関わった気体は二酸化炭素のみとする。

水酸化ナトリウムの結晶を空気中に放置すると，表面が白色の物質で被われる。この白色物質は，(い)水酸化ナトリウムと空気中の二酸化炭素とが反応してできた炭酸ナトリウムである。水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの物質量比を調べるため，実験２を行った。

実験２　ある物質量の水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合物を純水に溶かし，100mLの水溶液とした。(う)この水溶液20.0mL（これを溶液Ａとする）をとり，フェノールフタレイン溶液を加え，0.100mol/Lの希塩酸で滴定すると，8.20mLを加えた時点で溶液が赤色から無色となった。これに，(え)メチルオレンジを加え，同じ希塩酸で滴定すると，さらに1.80mL加えた時点で溶液が黄色から赤色に変わった。

問１　下線(あ)の反応は，次の化学反応式で示される。化合物［Ａ］～［Ｃ］をa)～h)からそれぞれ選べ。同じ選択肢を何度用いてもよい。該当する選択肢がない場合は，zとせよ。

下線(あ)の反応：［Ａ］＋2HCl ⟶ ［Ｂ］＋2［Ｃ］

a)　CO_2　b)　O_2　c)　Cl_2　d)　H_2O
e)　$BaCO_3$　f)　BaO　g)　$Ba(OH)_2$　h)　$BaCl_2$

問２　下線部(あ)で，下記の操作１)および操作２)で使用する最も適切な器具はどれか。a)～g)からそれぞれ一つ選べ。

操作１）　上澄み液の採取　　操作２）　塩酸の滴下

a)　コニカルビーカー　b)　ビュレット　c)　ホールピペット
d)　駒込ピペット　e)　メスフラスコ　f)　メスシリンダー　g)　試験管

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

問３　実験１で，この空気9.1Ｌに含まれていた二酸化炭素の物質量は何molか。有効数字２桁で答えよ。

問４　実験１の空気中に含まれていた二酸化炭素の体積百分率は何％か。有効数字２桁で答えよ。

問５　下線部(い)～(え)で起こっている反応は，それぞれ次の化学反応式で示される。化合物［Ａ］～［Ｆ］をａ)～ｊ)からそれぞれ一つ選べ。同じ選択肢を何度用いてもよい。該当する選択肢がない場合は，ｚとせよ。

下線(い)の反応：2NaOH＋［Ａ］ ⟶ Na_2CO_3＋［Ｂ］

下線(う)の反応：
NaOH＋HCl ⟶ NaCl＋H_2O
［Ｃ］＋HCl ⟶ ［Ｄ］＋NaCl

下線(え)の反応：［Ｅ］＋HCl ⟶ NaCl＋［Ｆ］＋H_2O

ａ）CO_2　ｂ）O_2　ｃ）Cl_2　ｄ）NaCl　ｅ）HCl
ｆ）H_2O　ｇ）H_2CO_3　ｈ）$NaHCO_3$　ｉ）Na_2CO_3　ｊ）NaOH

問６　実験２の溶液Ａに含まれていた炭酸ナトリウムの物質量は何molか。有効数字２桁で答えよ。

問７　実験２の水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合物に含まれていた炭酸ナトリウムは何ｇか。有効数字２桁で答えよ。

問８　実験２の水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合物に含まれていた水酸化ナトリウムは何ｇか。有効数字２桁で答えよ。

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

3　実験室に炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合物があった。Ａ君は，中和滴定によってこの混合物の両成分の含量を求めることにした。炭酸イオンは2価の塩基であり，中和反応の際には１段階目が完結してから２段階目がはじまるため，２段階の中和滴定を行うことができる。実験室には，以下のガラス器具と指示薬があった。

ガラス器具：コニカルビーカー，三角フラスコ，ホールピペット，駒込ピペット，
　　　　　　ビュレット，メスシリンダー，メスフラスコ

指示薬：メチルオレンジ，フェノールフタレイン，ブロモチモールブルー，リトマス

Ａ君は，混合物17.0gを水に溶解し，［(ア)］を用いて(1)1000mLの溶液にした。［(イ)］を用いてこの溶液20.0mLを正確にコニカルビーカーにとり，［(ウ)］を用いて(2)0.100mol/Lの塩酸を滴下することで滴定を行った。指示薬［(あ)］を加えて(3)塩酸を15.6mL滴下すると，指示薬が［(a)］色から［(b)］色に変色した。さらに指示薬［(い)］を加えたのち(4)塩酸を36.4mL滴下すると，指示薬が［(c)］色から［(d)］色に変色した。

問１　使用したガラス器具に関する以下の各問に答えよ。

(1)　［(ア)］～［(ウ)］にあてはまるガラス器具の名称を記せ。

(2)　［(ア)］～［(ウ)］のうち，内部が純水でぬれたまま使用してもかまわないガラス器具の記号を記せ。

問２　指示薬に関する以下の各問に答えよ。

(1)　［(あ)］，［(い)］にあてはまる指示薬の名称を記せ。

(2)　［(a)］～［(d)］にあてはまる色を記せ。

問３　下線部(2)の塩酸の濃度を質量パーセント濃度で表せ。ただし，この塩酸の密度は $1.00 g/cm^3$ とし，原子量はH：1，Cl：35.5とする。

問４　下線部(3)と(4)の操作で起こる反応を，それぞれ化学反応式で表せ。

問５　下線部(1)の溶液中の炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムのモル濃度(mol/L)をそれぞれ求めよ。

問６　この混合物中に含まれる炭酸水素ナトリウムの割合を質量比(パーセント)で求めよ。

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

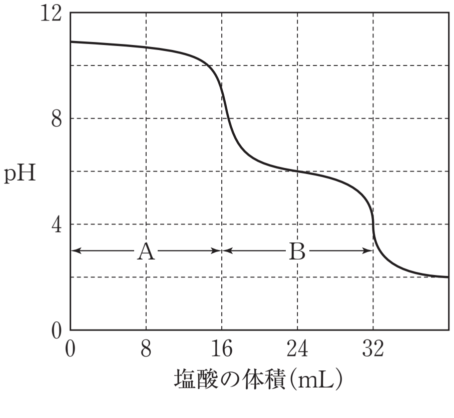
第５講　確認テスト

1　濃度未知の硫酸アンモニウム水溶液15mLに，過剰の濃水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した。発生した気体をすべて0.10mol/Lの硫酸50mLに吸収させた後，この硫酸水溶液を指示薬(A)を用いて0.10mol/L水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ中和点まで40mLを要した。この結果よりはじめの硫酸アンモニウムのモル濃度は(B)mol/Lであることがわかった。次のうち正しいA，Bの組み合わせはどれか。

① A：フェノールフタレイン　B：0.20　② A：メチルオレンジ　B：0.20
③ A：メチルオレンジ　B：0.40　④ A：フェノールフタレイン　B：0.40
⑤ A：フェノールフタレイン　B：0.60

2　ホールピペットで測り取った濃度未知の炭酸ナトリウム水溶液20mLをコニカルビーカーに移し，pHを測りながらビュレットを用いて0.10mol/Lの塩酸を滴下したところ，溶液のpHは図のような変化を示した。

炭酸ナトリウム水溶液のモル濃度(mol/L)として最も適当なものを，次の①～⑤のうちから一つ選べ。



① 0.020　② 0.040　③ 0.060　④ 0.080　⑤ 0.10

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第５講

1

④

2

問１　A　g)　　B　h)　　C　d)

問２　操作1)　c)　　操作2)　b)

問３　1.5×10^{-4}mol

問４　3.7×10^{-2}%

問５　A　a)　　B　f)　　C　i)　　D　h)　　E　h)　　F　a)

問６　1.8×10^{-4}mol　　問7　9.5×10^{-2}g　　問8　1.3×10^{-1}g

3

問１　(1)　(ア)：メスフラスコ　　(イ)：ホールピペット　　(ウ)：ビュレット　　(2)　(ア)

問２　(1)　(あ)：フェノールフタレイン　　(い)：メチルオレンジ

(2)　(a)　赤　　(b)　無　　(c)　黄　　(d)　赤

問３　3.65×10^{-1}%

問４　(3)　$Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow NaHCO_3 + NaCl$

(4)　$NaHCO_3 + HCl \longrightarrow H_2O + CO_2 + NaCl$

問５　炭酸ナトリウム：7.80×10^{-2}mol/L　　炭酸水素ナトリウム：1.04×10^{-1}mol/L

問６　51.4%

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第５講　確認テスト

1　②

【解説】

硫酸アンモニウム$(NH_4)_2SO_4$の濃度をx mol/Lとすると，この溶液15mLに含まれる$(NH_4)_2SO_4$の物質量は$15x$ mmolであり，生じるアンモニアNH_3はその2倍の物質量であるため，$30x$ mmol。

以上より，酸と塩基の量的関係より，

$30x \times 1 + 0.10 \times 40 \times 1 = 0.10 \times 50 \times 2$　　よって，$x = \underline{0.2\,\mathrm{mol/L}}$

中和点は酸性域であるため，メチルオレンジが適切な指示薬である。

2　④

【解説】

一段目で炭酸ナトリウムと塩酸が1：1で反応する。グラフより，一段目の塩酸の滴下量は16mLであるため，炭酸ナトリウム水溶液の濃度をx mol/Lとすると，

$x \times 20 = 0.1 \times 16$　　$\underline{x = 0.080\,\mathrm{mol/L}}$

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。